

53 日本分類

16 B 631.1

13 F 12

日本国特許庁

①特許出願公告

昭44-12129

## ⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)6月2日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

## ⑤4不飽和脂肪酸の製法

- ②1特 願 昭41-32060  
 ②2出 願 昭41(1966)5月21日  
 ②3発 明 者 竹中重夫  
 高崎市岩鼻町239  
 同 山口剛一  
 同所  
 ②4出 願 人 日本化薬株式会社  
 東京都千代田区丸の内1の6  
 代 表 者 原安三郎  
 代 理 人 弁理士 竹田和彦

## 発明の詳細な説明

本発明は不飽和脂肪酸アルデヒドを一般組成

$$\text{Mo a} \quad \text{Vb} \quad \text{Wc} \quad \text{Od}$$

(ここで a, b, c および d はそれぞれモリブデン、バナジウム、タングステンおよび酸素の原子数であり、a = 12 に固定した場合 b は 0.5 から 12, c は 0.1 から 6, d は 37 から 84 なる値を取るものとする。) で表わされる触媒を使用して分子状酸素により水蒸気存在下で接触酸化して相当する不飽和脂肪酸を製造する方法に係る。

近來アクロレインを酸化してアクリル酸を製造する方法に関して多くの特許が公告されている。なかんずくモリブデンおよびバナジウムを結合した形で使用する触媒は比較的収率が良好である。例えば特公昭40-22850、特公昭41-1775あるいは特公昭41-6262等がその例である。

本発明を詳細にするため次のように定義する。

反応率(C)

$$= \frac{\text{反応した不飽和脂肪酸アルデヒドのモル数}}{\text{供給した不飽和脂肪酸アルデヒドのモル数}}$$

選択率(S)

$$= \frac{\text{生成した不飽和脂肪酸のモル数}}{\text{反応した不飽和脂肪酸アルデヒドのモル数}}$$

単流収率(C × S)

$$= \frac{\text{生成した不飽和脂肪酸のモル数}}{\text{供給した不飽和脂肪酸アルデヒドのモル数}}$$

- 5 特公昭40-22850では触媒としてアンチモン、および鉄の酸化物の結合した形の物質にパラモリブデン酸アンモニウムおよびメタバナジン酸アンモニウムの水溶液を含浸せしめ焼成したもので、この最高の単流収率は82.7%である。この触媒は収率は良いが触媒製造過程が複雑で再現性に難点があり、出来上がった触媒の粒形、機械的強度等に工業的規模の使用に対して難点がある。

特公昭41-1775は酸化モリブデンおよび酸化バナジウムをシリカゲルに担持させたもので上記のような難点はないが、その単流収率は最高で76%である。

また、特公昭41-6262は酸化モリブデン、酸化バナジウムおよび磷酸をアルミニウムスポンジに担持させたもので、その単流収率は最高で62.5%である。

本発明の方法に用いられる触媒は酸化モリブデン、酸化バナジウムおよび酸化タングステンをシリカゲルに担持させ焼成したものでその単流収率は87%に達する。

本発明の方法に用いられる触媒は上記のように高収率であり触媒製造法は後に述べるように簡単で35~70%(重量)のシリカゲルに担持されているので打錠成形してもその機械的強度は極めてすぐれている。本発明で使用される不飽和脂肪酸アルデヒドにはアクロレイン、メタアクロレイン等が適するが特にアクロレインが適している。

本発明の方法に用いる触媒を調製するには、パラモリブデン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムおよびパラタングステン酸アンモニウム等のモリブデン、バナジウム、タングステンの水溶性塩をそれぞれ蒸留水に溶解して後これを混合しさらにシリカゾルまたはシリカゲルを加えて蒸発乾固し生じた塊を粉砕し打錠成形したのち高

3

4

温で空気流の下で処理する。

焼成した触媒は酸化モリブデン、酸化バナジウムおよび酸化タングステンの混合物あるいは化合物と考えられるが詳細な構造は不明であるので各原子の比率をもつて次のようにあらわす。



上記原子比においてaを12に固定すると、bは12から0.5、cは6から0.1までの値をとり、特に好ましい範囲はbが5から1.5、cが3から0.5の範囲である。dは焼成時自然に定まる値で、ほぼ $3a + 2.5b + 3c$ である。

この触媒は無担体でも使用できるが、担体に担持せしめた場合が単流収率がよく、普通用いられるシリコンカーバイド、アルミナのような不活性担体の中ではシリカゲルが最も良好な結果を与える。シリカゲルは35～70%（重量）使用した場合が単流収率が最も高く機械的強度もすぐれ、触媒の担体からの剥離もおこらず打錠成形も容易で工業的規模の使用にたえることができる。

この触媒は一般には固定床反応に用いられるが流動床反応あるいは移動床反応にも使用することができる。

本発明の接触酸化反応は200℃～350℃の温度および0.5～10気圧の圧力の下で行われる。不飽和脂肪族アルデヒド、空気および水蒸気の混合物の触媒に対する接触時間は0.5～10秒が適当である。触媒上を通過せしめるガス混合物の組成は不飽和脂肪族アルデヒド1モルに対し、酸素※

※ 0.5～4モル、水蒸気1～20モルが使用される。酸素源には一般に空気が用いられるが純粋な酸素あるいは酸素に二酸化炭素あるいは窒素のような不活性ガスを加えたものを使用しても差支えない。

5 次に本発明を実施例によつて具体的に説明する。  
実施例 1

パラモリブデン酸アンモニウム42.4g、メタバナジン酸アンモニウム4.7g、パラタングステン酸アンモニウム2.7gをそれぞれ蒸留水に溶解して後混合する。これにシリカゾルを $\text{SiO}_2$ として23.6g加え加温下で攪拌しつつ蒸発乾固する。乾固した塊をボールミルで粉碎し、この粉末を打錠成形して後400℃で5時間焼結する。この触媒は原子比であらわすと、 $\text{Mo}_{12} \text{V}_2 \text{W}_{0.5} \text{O}_{42.5}$ である。

このようにして調製した触媒の錠剤30mlを内径20mmのステンレフ製反応管に充填してナイトーバス中に浸漬して反応を行わせる。

供給するガス混合物はアクロレイン1モルに対し空気10モル、水蒸気6モルを加えたもので、このガス混合物の触媒に対する接触時間はナイトーバスの温度220℃のとき2秒である。

アクロレインは97.8%反応し、アクリル酸の選択率は89.0%、アクリル酸の単流収率は87.0%であつた。

実施例 2～7

実施例1に述べた方法と同様にして第1表の配合により第1表に示す触媒を調製した。

第 1 表

実施例 番 号	パラモリブデン酸 アンモニウム	メタバナジン酸 アンモニウム	パラタングステ ン酸アンモニウム	シリカゾル ( $\text{SiO}_2$ )として	触媒原子比
	g	g	g	g	
2	42.4	2.3	2.7	20	$\text{Mo}_{12} \text{V}_1 \text{W}_{0.5} \text{O}_{40}$
3	42.4	3.5	2.7	20	$\text{Mo}_{12} \text{V}_{1.5} \text{W}_{0.5} \text{O}_{41}$
4	42.4	7.0	5.4	30	$\text{Mo}_{12} \text{V}_3 \text{W}_1 \text{O}_{46}$
5	42.4	9.3	10.8	40	$\text{Mo}_{12} \text{V}_4 \text{W}_2 \text{O}_{52}$
6	42.4	11.6	10.8	40	$\text{Mo}_{12} \text{V}_5 \text{W}_2 \text{O}_{54.5}$
7	28.2	9.2	16.2	29	$\text{Mo}_{12} \text{V}_6 \text{W}_{4.5} \text{O}_{64.5}$

第1表で得られたおのおのの触媒30mlを実施例1に述べた反応装置で反応させた。反応条件は

第2表に記載するナイターバスの温度以外はすべて実施例1と同じとした。 ※ 反応の結果は第2表のごとくである。

第 2 表

実施例	触媒原子比	ナイターバス 温 度 ℃	アクロレイン 反 応 率 %	アクリル酸 選 択 率 %	アクリル酸 単 流 収 率 %
2	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_1\text{W}_{0.5}\text{O}_{4.0}$	232	95.4	84.2	80.3
3	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{4.1}$	235	95.5	87.8	83.8
4	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_3\text{W}_1\text{O}_{4.0}$	239	95.8	89.0	85.3
5	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_4\text{W}_2\text{O}_{5.2}$	242	95.8	86.9	83.2
6	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_5\text{W}_2\text{O}_{54.5}$	246	95.6	86.9	83.1
7	$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_6\text{W}_{4.5}\text{O}_{64.5}$	255	98.8	81.0	80.0

## 特許請求の範囲

1 一般組成 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{O}_d$ であらわされる触媒を使用して不飽和脂肪族アルデヒドを分子状酸素により水蒸気存在下に気相接触酸化することとを特徴とする不飽和脂肪酸の製法。(ここにa,

b, cおよびdはモリブデン、バナジウム、タングステンおよび酸素の原子数をあらわし、aを12に固定するとbは12から0.5, cは6から0.1, dは37から84までの値をとる。)